Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau

Über Barbitursäuren und ihre Acetylabkömmlinge.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Hohen Philosophischen Fakultät

der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

vorgelegt von

Herbert Wittek.

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Promotion: 7. Januar 1920.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m.b.H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstraße 12.

Lebenslauf.

Ich, Herbert, Rudolf, Karl Wittek, wurde geboren am 5. November 1890 zu Hultschin, Kreis Ratibor O.-S., als Sohn des verstorbenen prakt. Arztes Dr. med. Rudolf Wittek und seiner Ehefrau Vally, geb. Uherek. Ostern 1911 bestand ich am Kgl. Gymnasium zu Leobschütz die Reifeprüfung, studierte dann an den Universitäten Freiburg i. B. und München Mathematik und Naturwissenschaften und wandte mich Oktober 1912 an der Universität Breslau besonders dem Studium der Chemie zu. Sommer-Semester 1914 bestand ich das anorganische und Winter-Semester 1914/15 das organische Verbandsexamen. Vom 4. Februar 1915 bis 30. November 1918 stand ich im Heeresdienst. Anfang November 1918 aus dem Felde zurückgekehrt, widmete ich mich bei Herrn Prof. Dr. H. Biltz der Anfertigung vorliegender Arbeit.

Referent: Prof. Dr. H. Biltz.

Rigorosum bestanden am 17. Dezember 1919.

Gedruckt mit Genehmigung der Hohen Philosophischen Fakultät der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Breslau

Meine Dissertation befaßt sich mit der Untersuchung der Barbitursäuren und ihrer Acylabkömmlinge.

I. Die Barbitursäuren und ihre N-Alkylderivate wurden dargestellt durch vorsichtige Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine Lösung von Harnstoff bezw. Alkylharnstoff und Malonsäure in Eisessig.

Auf diesem Wege gelang auch die Synthese der bisher noch unbekannten 1-Äthylbarbitursäure (Schmelzp. 119-120° [k. Th.]), die durch eine Reihe von Abkömmlingen charakterisiert wurde. Durch Behandeln der Äthylbarbitursäure mit Kaliumnitrit in wäßriger Suspension und Ansäuern gelangte ich zur Äthylviolursäure (Zers.-P. 183° [k.Th.]) -Äthylviolursaurer Harnstoff (Schmelp. 148° [k. Th.])-; durch Chlorieren zur 1-Äthyl-5.5-Dichlor-barbitursäure (Schmelzp. 141°, Schmelzp. des Anhydrids 143-144° [k. Th.]); durch Bromieren zur 1-Äthyl-5.5-Dibrombarbitursaure (Schmelzp. 123-124° [k. Th.]). Wurde die Äthyldibrombarbitursäure mit wäßriger, konzentrierter Ammoniaklösung verrührt, so entstand das äthylmonobrombarbitursaure Ammonium und aus letzterem durch Behandeln mit kalter verdünnter Salzsäure die 1-Äthyl-5-Brom-barbitursäure (Schmelzp. 98°, Schmelzp. des Anhydrids 103-104° [k. Th.]); durch Behandeln mit siedender, konzentrierter Salzsäure die 1-Äthyl-5-chlor-barbitursäure (Schmelzp. 146°, Schmelzp. des Anhydrids 151° [k. Th.]). Durch Reduktion der Äthylviolursäure mit Jodwasserstoff erhielt ich das Äthyluramil (Schmelzp. 230° u. Zers. [k. Th.]) und aus letzterem nach der Fischer'schen Methode die Äthylpseudoharnsäure (Schmelzp. 218° u. Zers. [k. Th.]) und die 1-Äthyl-harnsäure (Schmelzp. 350° u. Zers. [k. Th.]).

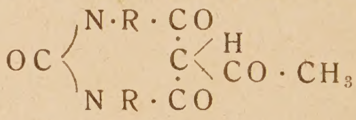
Durch erschöpfende Methylierung der Barbitursäure mit Diazomethan gelangte ich zu einem 1-3 Dimethylbarbitursäure-enolmethyläther (Schmelzp. 164° [k. Th.]), der auch beim Behandeln der 1-Methyl und 1-3 Dimethyl-barbitursäure mit Diazomethan entstand.

II. Die Acetylbarbitursäure sowie ihre N-Alkylderivate wurden erhalten, sobald die Konzentration von Essigsäureanhydrid gesteigert oder unverdünntes Anhydrid verwendet wurde. Auch bildeten sie sich bei Einwirkung von heißem Essigsäureanhydrid auf die Barbitursäuren. Durch Bromieren lassen sich sämtliche Acetylbarbitursäuren in die 5.5 Dibrombarbitursäuren überführen. Es gelang von allen Acetylverbindungen die Oxime und Phenylhydrazone darzustellen; außerdem wurden von der Dimethyl- und Äthylacetylbarbitursäure die Semikarbazone (Schmelzp. 241° bezw. 242-245° [k. Th.]) und von der Methylacetylbarbitursäure das Hydrazon (Schmelzp. 254° [k. Th.]) gewonnen, wodurch bewiesen ist, daß die Acetylderivate Ketonnatur besitzen.

Schmelzpunkte (k. Th.):

		Oxime	Phenylhydrazone
Acetylbarbitursäure	296-300°	243°	308-310°
Methylacetylbarbitursäure	207°	211-212°	223°
Äthylacetylbarbitursäure	162-163°	189°	211°
Dimethylacetybarbitursäure	95°	145°	182°
Diäthylacetylbarbitursäure	62°	159°	125°

Hiernach kommt der Acetylbarbitursäure die Formel



zu, wo R = H, CH_3 oder C_2H_5 sein kann.